

PAT-NO: JP02000273351A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000273351 A

TITLE: PREPARATION OF GRAPHITIZED CARBON BLACK

PUBN-DATE: October 3, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJIWARA, MASARU	N/A
MABUCHI, AKIHIRO	N/A
HAMAOKA, SATORU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OSAKA GAS CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11077775

APPL-DATE: March 23, 1999

INT-CL (IPC): C09C001/56, B01J021/18 , B01J023/42 , B01J032/00 ,  
H01M004/88

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for preparing at a low cost a graphitized carbon black excellent in corrosion resistance and suitable as a carrier of a catalyst for a phosphoric acid type fuel cell capable of exhibiting excellent cell characteristics.

SOLUTION: A mixture containing carbon black and a graphitization- promoting substance is subjected to a heat treatment at a heating temperature of 2,000-2,500°C with an activating treatment before or after the heat treatment. Desirably the graphitization-promoting substance is at least one selected among boron element, boric acid, boron trioxide, boron carbide, boron

nitride and borate salts.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-273351

(P2000-273351A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 C 1/56		C 0 9 C 1/56	4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/18		B 0 1 J 21/18	M 4 J 0 3 7
23/42		23/42	M 5 H 0 1 8
32/00		32/00	
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	C
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-77775

(22) 出願日 平成11年3月23日 (1999.3.23)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 藤原 賢

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 馬淵 昭弘

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛化カーボンブラックの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐食性に優れ、しかも優れた電池特性を発揮できるリン酸型燃料電池の触媒用担体として適する黒鉛化カーボンブラックを低コストで製造できる方法を提供する。

【解決手段】カーボンブラック及び黒鉛化促進物質を含む混合物を加熱温度2000～2500℃で加熱処理、又、加熱処理の前又は後に賦活処理を行なうことを特徴とするリン酸型燃料電池の触媒担体用黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】カーボンブラック及び黒鉛化促進物質を含む混合物を加熱処理することを特徴とする黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

【請求項2】黒鉛化促進物質が、ホウ素元素、ホウ酸、酸化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素及びホウ酸塩から選ばれた少なくとも一種である請求項1に記載の黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

【請求項3】加熱温度が2000～2500℃である請求項1又は2に記載の黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の方法において、加熱処理の前又は後に賦活処理を行うことを特徴とするリン酸型燃料電池の触媒担体用黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の方法で得られた黒鉛化カーボンブラックに白金を担持してなるリン酸型燃料電池用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リン酸型燃料電池の触媒担体等として適する黒鉛化カーボンブラックの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リン酸型燃料電池は、リン酸水溶液を電解質とする電池であり、基本的には、電解質の両側に多孔質のガス拡散電極からなる正極及び負極を接触させた構造である。このガス拡散電極は、通常、カーボンブラック等の担体に貴金属を担持させた触媒粉末とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のバインダー成分からなる触媒層を、電気伝導性に優れた多孔質カーボン基材上に形成したものである。

【0003】リン酸型燃料電池では、この触媒層において、気体である酸素又は酸素と、液体であるリン酸電解質と、固体である触媒の三相が共存する界面部分が形成され、電気化学的反応を直接エネルギーとして取り出すことが可能となる。

【0004】該触媒層を構成する触媒成分において、貴金属触媒の担体は、良好な電気伝導性とリン酸水溶液に対する優れた耐食性を有することが必要であり、従来、オイルファーネスブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラックを用いることが多い。

【0005】しかしながら、カーボンブラックは、電位が0.8V（vs. RHE）以上になると、急激に腐食を起こすことが知られており、触媒用担体に腐食が生じると、貴金属触媒が担体から遊離して触媒としての機能を失うという問題点がある。

【0006】触媒用担持体の腐食を抑制する試みとしては、例えば、オイルファーネスブラックを原料として用い、これを水蒸気賦活処理した後、2700℃以上の温

度に加熱して黒鉛化する方法（特開平6-140047号公報）、オイルファーネスブラックを2700℃以上の温度に加熱して黒鉛化し、その後、水蒸気賦活処理を行なう方法等によって、寿命が長く、しかも触媒金属を高分散状態に担持できる触媒用カーボン担体を製造する方法が提案されている。

【0007】しかしながら、これらの方法では、黒鉛化処理を行うために2700℃以上という高温で熱処理することが必要であり、製造コストが非常に高くなるという問題点がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、耐食性に優れ、しかも優れた電池特性を発揮できるリン酸型燃料電池の触媒用担体として適する黒鉛化カーボンブラックを、低コストで製造できる方法を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、カーボンブラックを原料として用い、これを黒鉛化を促進する機能を有する物質と混合して、加熱処理する方法によれば、従来の処理方法と比べて非常に低い加熱温度で、カーボンブラックを十分に黒鉛化することが可能となることを見出した。そして、この様な方法で黒鉛化されたカーボンブラックは、黒鉛化処理の前又は後に賦活処理することによって、耐食性が良好で、しかも触媒金属を高分散状態で担持し得る触媒用担体となることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、下記の黒鉛化カーボンブラックの製造方法、及びリン酸型燃料電池用触媒を提供するものである。

1. カーボンブラック及び黒鉛化促進物質を含む混合物を加熱処理することを特徴とする黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

2. 黒鉛化促進物質が、ホウ素元素、ホウ酸、酸化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素及びホウ酸塩から選ばれた少なくとも一種である上記項1に記載の黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

3. 加熱温度が2000～2500℃である上記項1又は2に記載の黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

4. 上記項1～3のいずれかに記載の方法において、加熱処理の前又は後に賦活処理を行うことを特徴とするリン酸型燃料電池の触媒担体用黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

5. 上記項1～4のいずれかに記載の方法で得られた黒鉛化カーボンブラックに白金を担持してなるリン酸型燃料電池用触媒。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明方法では、原料として用いるカーボンブラックは、いかなる方法で製造されたもの

でも良いが、本発明による黒鉛化の効果を十分に発現させるためには、層状構造の発達する前の低温で処理されたカーボンブラックが好ましい。この様なカーボンブラックとしては、例えば、オイルファーネスブラック、アセチレンブラック等を例示できる。

【0012】本発明で用いる黒鉛化促進物質とは、カーボンブラックと混合して加熱した際に、カーボンブラックの黒鉛化を促進する効果を有する物質であり、具体例として、B、Si、Al、Fe等の各元素自体、これらの元素を含む化合物等を挙げることができる。特に、ホウ素元素自体やホウ酸、酸化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、ホウ酸塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）等のホウ素原子を含有する化合物が好ましい。

【0013】黒鉛化促進物質は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0014】本発明方法では、カーボンブラック及び黒鉛化促進物質を含む混合物を加熱して、カーボンブラックを黒鉛化することが必要である。この様な方法によれば、従来の黒鉛化方法と比べて低い温度で加熱するだけで、カーボンブラックを黒鉛化して、結晶性に優れた黒鉛化カーボンブラックとすることができ、低コストで黒鉛化カーボンブラックを得ることができる。

【0015】カーボンブラックと黒鉛化促進物質の混合割合は、カーボンブラック100重量部に対して、黒鉛化促進物質に含まれる黒鉛化を促進する効果を有する元素の量、即ち、B、Si、Al、Fe等の元素量として、0.1~10重量部程度、好ましくは、1~5重量部程度とすればよい。

【0016】加熱温度は、2000℃程度以上、好ましくは、2000~2500℃程度とすればよい。加熱雰囲気は、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気とすればよい。

【0017】この様にして得られる黒鉛化カーボンブラックは、リン酸電解質に対して濡れ難く、耐食性に優れたものとなる。

【0018】上記黒鉛化カーボンブラックをリン酸型燃料電池の触媒用担体として用いるためには、上記黒鉛化処理の前又は後に、賦活処理を行うことが好ましい。賦活処理を行うことによって、比表面積が増加し、カーボン担体に触媒金属を微細に分散させることが可能となり、初期特性等の電池特性を向上させることができる。

【0019】賦活処理は、公知の方法に従って行うことができる。例えば、水蒸気賦活処理として、80℃程度以上の飽和水蒸気を含んだ窒素ガス雰囲気中で800~1000℃程度に加熱することにより賦活処理を行うことができる。

【0020】上記した方法によって賦活処理を行った黒鉛化カーボンブラックは、比表面積が大きく、触媒金属である白金粒子等の貴金属を高分散状態で担持することができ、しかも、耐食性が良好である。

【0021】黒鉛化カーボンブラックに白金粒子等の貴金属を担持させる方法については、特に限定はなく、常法に従えばよい。白金の担持量についても特に限定はなく、公知の触媒と同程度とすれば良く、通常、カーボンブラック100重量部に対して、白金等の貴金属量として、5~20重量部程度とすればよい。

【0022】白金などの触媒金属を担持させた黒鉛化カーボンブラックは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のバインダー成分と混合して、常法に従って、多孔質カーボンシート等の基材上に塗布して触媒層とすることによって、リン酸型燃料電池用のガス拡散電極とすることができる。

【0023】この様な電極を用いたリン酸型燃料電池は、長寿命であり、しかも初期特性等の電池特性が良好である。

【0024】

【発明の効果】本発明方法によれば、耐食性に優れた黒鉛化カーボンブラックを低コストで製造できる。例えば、製造コストを約100kg/バッチに換算して計算すると、従来の2800℃程度で黒鉛化する方法では、約2000円/kg程度の製造コストであったものが、2000℃程度で黒鉛化する場合には、約1200円/kg程度の製造コストとなり、黒鉛化費用は、30~40%程度削減される。

【0025】また、この黒鉛化カーボンブラックを賦活処理することによって、白金粒子等の貴金属触媒を高分散状態で担持することが可能となり、リン酸型燃料電池の触媒用担体として特に適する黒鉛化カーボンブラックとすることができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

カーボンブラック（VULCAN社製、XC-72R）100重量部に対して、黒鉛化促進物質である炭化ホウ素を4重量部（ホウ素原子として、約3重量部）加えて混合し、Ar雰囲気下で2400℃で熱処理を行った。

【0027】得られた黒鉛化カーボンブラックについて、理学電機（株）製のX線広角回折装置（RINT2500）を用いて、面間隔（ $d_{002}$ ）を測定した。

【0028】また、次の方法で、該黒鉛化カーボンブラックの腐食試験を行った。

【0029】まず、黒鉛化カーボンブラック0.55gに90℃の純水100mlを加えて分散液とし、これにPTFEエマルジョン10mlと脱イオン水10mlを加えて攪拌した後、ろ過することにより、マット状の薄い過物を得た。これをペーパータオルに挟んでプレスする工程を3回繰り返した後、100℃で3分、300℃で15分乾燥させ、カーボン重量を秤量した。

【0030】次いで、リン酸を入れたビーカーに、上記

工程で作製したマット状の黒鉛化カーボンブラックを入れ、これを用いて電極とし、更に、対極・参照電極を組み込んで、190℃で開回路電圧(OCV)を安定させた状態で電圧を1V印加し、約1時間腐食電流を測定した。この腐食電流の対数値を時間の対数に対してプロットし、100分に外挿した。腐食速度は、1Vにおける100分後のカーボン単位重量当たりの電流値( $\mu\text{A}/\text{mg}$ )として表す。結果を下記表1に示す。

#### 実施例2

カーボンブラック100重量部に対して、黒鉛化促進物質として酸化ホウ素を10重量部(ホウ素原子として約2.9重量部)用いたこと以外は、実施例1と同様にして黒鉛化カーボンブラックを作製した。

【0031】得られた黒鉛化カーボンブラックの面間隔の測定結果及び腐食試験結果を下記表1に示す。

#### 実施例3

カーボンブラック100重量部に対して、黒鉛化促進物\*

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
面間隔 ( $d_{002}$ )					
(nm)	0.3413	0.3424	0.3426	0.3453	0.3415
腐食速度					
( $\mu\text{A}/\text{mg}$ )	0.84	0.97	0.98	1.87	0.85

\*質としてホウ酸を20重量部(ホウ素原子として約3.3重量部)用いたこと以外は、実施例1と同様にして黒鉛化カーボンブラックを作製した。

【0032】得られた黒鉛化カーボンブラックの面間隔の測定結果及び腐食試験結果を下記表1に示す。

#### 比較例1

黒鉛化促進物質を用いることなく、実施例1と同様にして黒鉛化カーボンブラックを作製した。

【0033】得られた黒鉛化カーボンブラックの面間隔の測定結果及び腐食試験結果を下記表1に示す。

#### 比較例2

黒鉛化促進物質を用いることなく、熱処理温度を2800℃として、実施例1と同様にして黒鉛化カーボンブラックを作製した。

【0034】得られた黒鉛化カーボンブラックの面間隔の測定結果及び腐食試験結果を下記表1に示す。

【0035】

フロントページの続き

(72)発明者 浜岡 寛

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 4G069 AA01 AA03 AA08 BA08A

BA08B BA08C BB04C BB11C

BB15C BB18A BB18C BC75A

BC75B BD03A BD03C CC32

FA01 FA02 FB29 FC04

4J037 AA02 BB21 BB28 CA26 EE11

EE26 EE31 EE47 FF30

5H018 AA04 AS01 BB01 BB08 BB12

DD08 EE01 EE02 EE03 EE08

EE11 EE19 HH08